

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 3 0 5 8 7

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 1	G 0 3 F	7/004 5 0 1
	7/027	5 0 2		7/027 5 0 2
	7/028			7/028
	7/40	5 0 1		7/40 5 0 1
H 0 1 L	21/312		H 0 1 L	21/312 D
審査請求	未請求	請求項の数 4	F D	(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-55318

(22) 出願日 平成8年(1996)2月20日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 佐藤 弘光

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】感光性ペースト組成物及び絶縁パターン層の形成方法

(57) 【要約】

【課題】分散性、塗膜性及び長期保存安定性の優れた感光性ペースト組成物及びそれを用いた絶縁パターン層の形成方法を提供すること。

【解決手段】 (a) アルカリ可溶性高分子バインダー、 (b) 光重合性モノマー、 (c) 光重合開始剤、 (d) 無機化合物粒子 (e) 有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物、及び (f) 有機溶媒を含有することを特徴とする感光性ペースト組成物、及び前記感光性ペースト組成物を回路等を形成した基板に塗布し、露光、焼成して絶縁パターン層を形成する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) アルカリ可溶性高分子バインダー、
(b) 光重合性モノマー、(c) 光重合開始剤、(d)
無機化合物粒子 (e) 有機チタン化合物及び／又は有機
ケイ素化合物、及び (f) 有機溶媒を含有することを特
徴とする感光性ペースト組成物。

【請求項 2】 有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化
合物の含有量が感光性ペースト組成物の固形分 100 重
量部に対して 0.5～12 重量部であることを特徴とす
る請求項 1 記載の感光性ペースト組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の感光性ペースト組成物がさ
らに導電性微粒子を含有することを特徴とする感光性ペ
ースト組成物。

【請求項 4】 導体回路パターンが形成された基板上に感
光性ペースト組成物を塗布し感光性ペースト層を形成し
たのち、ネガマスクを介して露光し、次いで現像して未
露光部分を除去したのち焼成することを特徴とする絶縁
パターン層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性ペースト組
成物及び該感光性ペーストを用いた絶縁パターン層の形
成方法、さらに詳しくは LSI などのエレクトロニクス
素子を高密度に実装する多層セラミック基板の絶縁性セ
ラミック層、インクジェット型プリンターのインクノズ
ル等の形成に使用される感光性ペースト組成物及びそれ
を用いた絶縁パターン層の形成方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、多層セラミック基板等の厚膜多層回
路の製造に当っては、アルミナ等で形成したセラミック
基板上に金、銀、パラジウム或はこれらの合金の導電性
物質と感光性樹脂組成物とからなる感光性組成物を塗布
し、それを露光、現像、焼成して所望の回路パターンを
形成したのち、その上にアルミナ、ガラス等の絶縁性物
質と感光性樹脂組成物を主成分とする感光性ペースト組
成物を用いて同様に露光、現像、焼成して所望の絶縁層
を形成し、それらを複数回繰り返して多層構造とするこ
とで製造されている。前記厚膜多層回路の製造に使用さ
れる感光性ペースト組成物としては、例えば特開昭 61
-158861 号公報に記載の特定の粒径を有するセラ
ミック粒子や無機結合体粒子、光硬化可能な単量体、有
機バインダー、光重合開始剤、及び有機媒体からなる感
光性セラミック被覆組成物や、特開平 2-25847 号
公報に記載のカルボキシ基導入有機バインダーを含有
しアルカリ可溶性の感光性セラミック被覆組成物等を挙
げることができる。前記公報にはさらに感光性セラミッ
ク被覆組成物の塗膜性等の向上のため $RSi(OR')_3$ (R' はメチルまたはエチル、 R はアルキル、メタク
リロキシプロピル、ポリアルキレンオキサイド又はフィ
ルムの有機母体と相互作用する他の有機官能基) 等のオ

ルガノシランカップリング剤を含有することも記載され
ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記オ
ルガノシランカップリング剤では感光性セミック被覆組
成物の分散性、塗膜性等の向上が十分でなく、さらにカ
ルボキシ基を有する有機バインダーを含有する感光性
セラミック被覆組成物では、アルミナ、ガラスなどの絶
縁性無機物質と有機バインダー中のカルボキシ基が反
応しゲル化を引き起し、長期保存安定性に欠けるといっ
た問題点があった。そこで前記問題を解決するため各種
の有機界面活性剤を含有した感光性セラミック被覆組成
物も提案されているが、未だ実用的なものが得られてい
ないのが現状である。

【0004】 こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研
究を重ねた結果、アルカリ可溶性高分子バインダー、光
重合性モノマー、光重合開始剤、無機化合物粒子及び有
機溶媒の各成分を含有する感光性ペースト組成物に、さ
らに有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物を含
有させることで、優れた分散性、塗膜性及び長期保存安
定性を有する感光性ペースト組成物が得られることを見
出し、本発明を完成したものである。すなわち

【0005】 本発明は、塗膜性及び長期保存安定性に優
れた感光性ペースト組成物を提供することを目的とす
る。

【0006】 また、本発明は、分散性が良く塗布むらの
起こらない感光性ペースト組成物を提供することを目的
とする。

【0007】 さらに、本発明は、上記感光性ペースト組
成物を用いた絶縁パターン層の形成方法を提供すること
を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発
明は、(a) アルカリ可溶性高分子バインダー、(b)
光重合性モノマー、(c) 光重合開始剤、(d) 無機化
合物粒子、(e) 有機チタン化合物及び／又は有機ケイ
素化合物、及び (f) 有機溶媒を含有することを特徴と
する感光性ペースト組成物及び絶縁パターン層の形成方
法に係る。

【0009】 本発明で使用する (a) アルカリ可溶性高
分子バインダーとは、カルボキシ基を含有しアルカリ
可溶性樹脂をいう。前記アルカリ可溶性高分子バインダ
ーとしては、具体的にカルボキシメチルセルロース、カ
ルボキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロ
ース及びヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチ
ルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースのヒドロ
キシ基と多塩基酸無水物との反応生成物；アクリル
酸、メタクリル酸とアクリル酸メチル、アクリル酸エチ
ル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、2-ヒ
ドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルア

(3)

3

クリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合体などを挙げることができる。前記アルカリ可溶性高分子バインダーの酸価は50~250の範囲が好ましく、この範囲が50未満ではアルカリ水溶液での現像が困難となり、また250を超えると塗膜性や分散性が悪くなる。

【0010】また、(b) 光重合性モノマー成分としては、具体的にアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート等の単官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントラアクリレート、テトラメチロールプロパントラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能モノマーを挙げることができる。

【0011】さらに、(c) 光重合開始剤成分としては、具体的に2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、o-ベンゾイル安息香酸メチル等を挙げることができる。

【0012】本発明の感光性ペースト組成物に含有される(d) 無機化合物粒子としては、具体的に酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン、酸化ネオジウム、酸化バナジウム、酸化セリウムチペークイエロー、酸化カドミウム、アルミナ、シリカ、マクネシア、スピネル；ホウ酸鉛ガラス、ホウ酸亜鉛ガラスなどSi、B、Pb、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Al等の各酸化物から構成されるガラス類； Y_2SiO_5 、Ce、 $CaWO_4$ 、Pb、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 、Eu、ZnS、(Ag, Cd) Y_2O_3 、Eu、 Y_2SiO_5 、Eu、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、Eu、 $Zn_3(PO_4)_2$ 、Mn、 YBO_3 、Eu、(Y, G

4

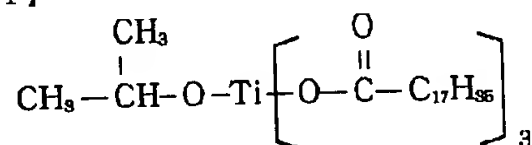
d) BO_3 、Eu、 $GdBO_3$ 、Eu、 $ScBO_3$ 、Eu、 $LuBO_3$ 、Eu、 Zn_2SiO_4 、Mn、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、Mn、 $SrAl_{13}O_{19}$ 、Mn、 $CaAl_{12}O_{19}$ 、Mn、 YBO_3 、Tb、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 、Mn、 $LuBO_3$ 、Tb、 $GdBO_3$ 、Tb、 $ScBO_3$ 、Tb、 $Sr_6Si_3O_3Cl_4$ 、Eu、ZnO、Zn、ZnS、(Cu, Al) ZnS、Ag、 Y_2O_2S 、Eu、ZnS、Zn、(Y, Cd) BO_3 、Eu、 $BaMgAl_{12}O_{23}$ 、Euなどの蛍光物質が挙げられる。

【0013】上記無機化合物粒子は、粒子の80重量%以上が直径1~10 μm の範囲に存在することが好ましい。無機化合物粒子の直径が1 μm 未満では絶縁膜の緻密性に劣り、また10 μm を超えると焼成特性が劣る。

【0014】上記(a)~(c)の成分に加えて、本発明の感光性ペースト組成物は(e) 有機チタン化合物及び/又は有機ケイ素化合物を含有する。前記有機チタン化合物及び有機ケイ素化合物は、カップリング剤として公知の化合物であるが、それを感光性ペースト組成物に含有させることで感光性ペースト組成物の分散性、塗膜性及び長期保存安定性が顕著に向上する。特に下記化1~24の有機チタン化合物及び有機ケイ素化合物が好ましく、前記化合物以外のカップリング剤では前記性質の向上が多く望めない。前記有機チタン化合物としては下記化1~15の化合物が挙げられる。

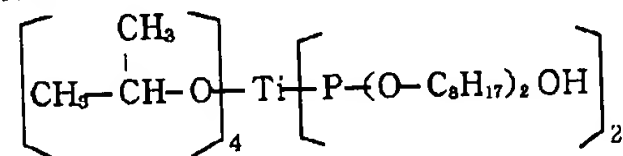
【0015】

【化1】



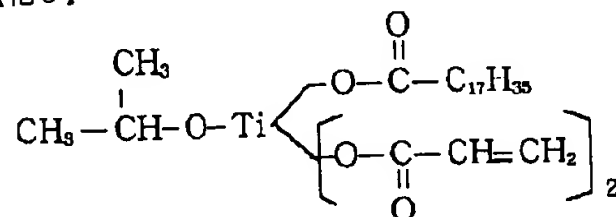
【0016】

【化2】



【0017】

【化3】



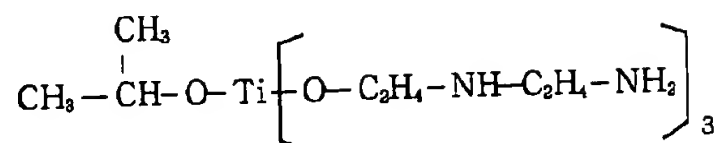
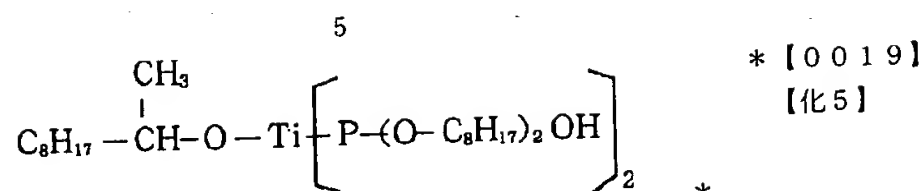
【0018】

【化4】

50

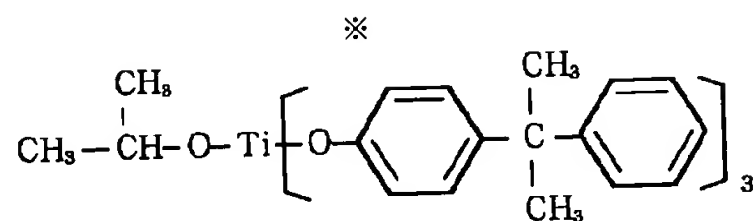
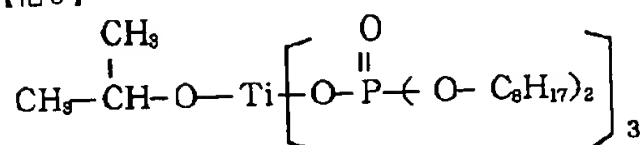
(4)

6

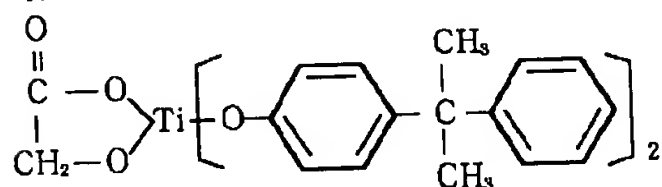


【0020】
【化6】

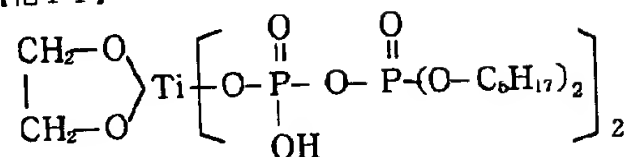
※ 【0021】
10 【化7】



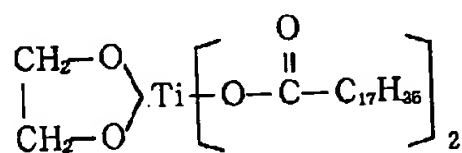
【0022】
【化8】



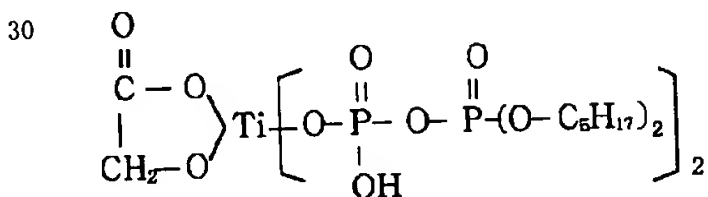
【0025】
【化11】



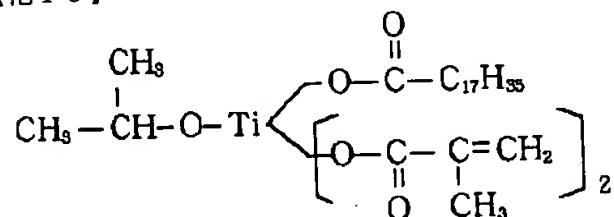
【0023】
【化9】



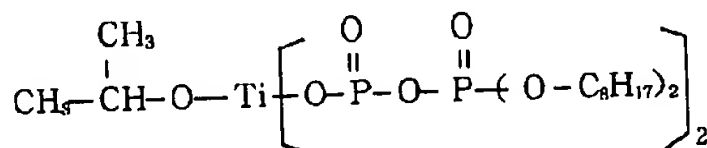
【0026】
【化12】



【0024】
【化10】

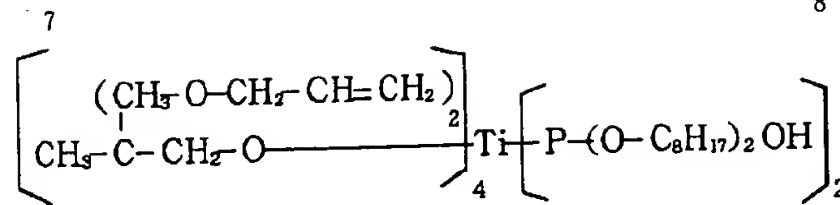


【0027】
【化13】



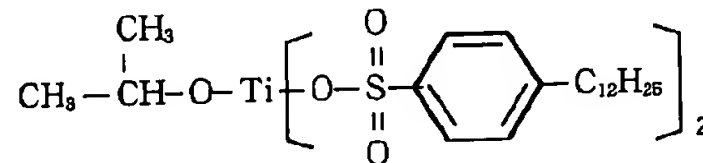
【0028】

【化14】



【0029】

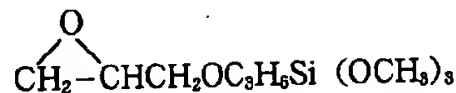
* * 【化15】



また有機ケイ素化合物としては下記化16～25の化合物が挙げられる。

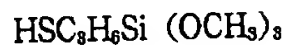
【0030】

【化16】



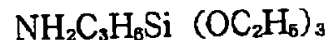
【0031】

【化17】



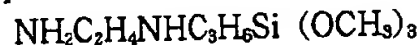
【0032】

【化18】



【0033】

【化19】



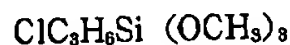
【0034】

【化20】



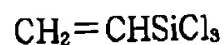
【0035】

【化21】



【0036】

【化22】



【0037】

【化23】



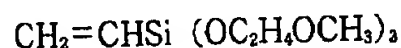
【0038】

【化23】



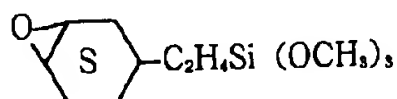
【0039】

【化24】



【0040】

【化25】



【0041】中でも化1～15で表わされる有機チタン化合物、特に化7、化9及び化10に記載の有機チタン化合物が、分散性、塗膜性及び長期保存性の向上が顕著で好ましい。

【0042】上記有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物の含有量は、感光性ペースト組成物の固形分100重量部に対して0.5～12重量部の範囲が好ましい。有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物の含有量が0.5重量部未満では配合の効果がなく、また12重量部を超えると感光性が損なわれ、重合不良を起こすことがあり好ましくない。

【0043】本発明の感光性ペースト組成物は上記

(a)～(e)成分を(f)有機溶媒と混合したペースト組成物である。前記(f)成分としては、具体的にジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられ、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノアミルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、メトキシメトキシエタノール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールアセテート、トリエチレングリコ

ール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-ブトキシエトキシプロパノール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。

【0044】上記(f)成分の含有量は、感光性ペースト組成物の処方濃度及びプリント厚により決定されるが、(a)～(e)成分が50～90重量%、(f)成分が10～50重量%の範囲が好ましい。(f)成分が10重量%未満では感光性ペースト組成物の流動化に欠け、また50重量%を超えるとペーストとならず厚膜の形成が困難となる。

【0045】〈絶縁パターンの形成方法〉多層回路の製造における本発明の感光性ペースト組成物を用いた絶縁*

(イ) 調製例1 (セラミックペースト)

アルミナ (平均粒径7.0 μm)	45重量部
ホウ珪酸ガラス (平均粒径7.0 μm)	20重量部
カルボキシエチルセルロース (平均分子量約180,000、酸価125)	4.5重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	3重量部
2,4-ジエチルチオキサントン	0.05重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	15重量部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	15重量部
化9の有機チタン化合物	0.03重量部

をボールミル中で30分間よくかきまぜて感光性ペースト組成物を調製した。 ※【0048】

(ロ) 調製例2

ホウ酸鉛ガラス (平均粒径7.0 μm)	70.5重量部
ヒドロキシエチルセルロースとフマル酸との反応物 (平均分子量約200,000、酸価100)	4.5重量部
メチルセルロース (平均分子量約270,000)	7.5重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	3重量部
2,4-ジエチルチオキサントン	0.05重量部
ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	15重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	7重量部
化20の有機ケイ素化合物	1重量部

を調製例1と同様によくかきまぜて感光性ペースト組成物を調製した。 ★【0049】

(ハ) 調製例3

Zn_2SiO_4 、Mnで表される緑色蛍光物質 (平均粒径8 μm)	62.5重量部
カルボキシプロピルセルロース (平均分子量約85,000、酸価200)	12.5重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	3重量部
3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン	0.04重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	12重量部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	23重量部
化9の有機チタン化合物	0.005重量部

を調製例1と同様によくかきまぜて感光性ペースト組成物を調製した。

*パターンの形成は下記の各工程で行われる。

(1) 予め導体回路パターンが形成された基板上に感光性ペースト組成物をスクリーン印刷、バーコート等の手段で塗布する工程。

(2) 塗膜を乾燥、固化しその表面にネガマスクを載置し、エネルギー線を照射して露光する工程。

(3) 露光した感光性ペースト層の未露光部分を現像液で除去して絶縁パターンを形成する工程。

(4) 得られた絶縁パターンを焼成する工程。

(5) (1)～(4)の各工程を複数回繰り返す工程。

【0046】

【発明の実施の形態】次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。

【0047】〈感光性ペースト組成物の調製〉

【0050】

(ニ) 調製例4

ホウ珪酸鉛ガラス (平均粒径7.0 μm)	15重量部
メチルメタクリレート/メチルアクリレート共重合体 (重量比80/20、平均分子量約60,000、酸価110)	10重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	7重量部
ベンジルメチルケタール	3重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	10重量部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	10重量部
化10の有機チタン	4重量部

を調製例1と同様によくかきまぜ、混合し、低融点ガラスを有する感光性ペースト組成物を調製した。

【0051】

【実施例】

実施例1

予め導体パターンが形成されたガラス基板上に調製例1で調製した感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法で印刷し、乾燥した後、ネガマスクを介して紫外線を照射し露光した。得られた絶縁層を現像液で現像し再現性の高い絶縁パターンを形成した。前記パターンにはピンホールが見られなかった。また、調製例1で調製した感光性ペースト組成物を1か月間保存したのち前記と同様に導体パターンが形成されたガラス基板上に塗布し絶縁パターンを形成した。1か月間保存後の感光性ペースト組成物にはゲル化が生じておらず、また得られた絶縁パターンにはピンホールが見られなかった。

【0050】 実施例2

予め導体パターンが形成されたセラミック基板上に調製例2で調製された感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法で印刷し、乾燥後、ネガマスクを介して、露光、現像し、その上にセラミック基板を重ねて焼成して、インクジェットノズルを作成した。得られたインクジェットノズルには液もれやインク詰まりがなかった。また、調製例2で調製した感光性ペースト組成物を3か月間保存したのち前記と同様にインクジェットノズルを作成した。3か月間保存後の感光性ペースト組成物にゲル化が生じておらず、また得られたインクジェットノズルには液もれやインク詰まりがなかった。

【0051】 実施例3

予め半導体パターン、絶縁体パターンが設けられたガラス基板を用意し、調製例3で調製した感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法にて充填し、乾燥後、ネガマス*

*クを介して紫外線にて露光、現像した。絶縁蛍光体パターンにはピンホール等はみられなかった。得られた基板を電気炉中で540℃、30分間焼成したのち、グリッド層を設け、上面板と張り合わせてセル内を抜気し、放電ガスを注入して蛍光表示管を完成したが、得られた蛍光表示管には輝度ムラ、欠陥等のない優れたものであった。また、調製例3で調製した感光性ペースト組成物を3か月間保存したのちを用いて同様に蛍光表示管の蛍光体パターン形成に用いたが、ゲル化等は起きておらず、得られた絶縁蛍光体パターンにはピンホール等は見られず、完成した蛍光表示管には画素の輝度ムラ、欠陥等はみられなかった。

【0052】 実施例4

予め導体パターンが形成されたガラス基板上に調製例5で調製された感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法にて印刷し、乾燥後、ネガマスクを介して、露光、現像したが、再現性の高い絶縁パターンが得られた。パターンにはピンホール等はみられなかった。また、調製例5で調製した感光性ペースト組成物を3か月間保存したのちを用いて同様に導体パターンが形成されたガラス基板上に絶縁パターンを形成したが、感光性ペースト組成物にはゲル化等は生じておらず、同様にピンホール等のない優れた絶縁パターンが得られた。

【0053】

【発明の効果】本発明の感光性ペースト組成物は、分散性、塗膜性及び長期保存安定性に優れ、例えばLSIなどのエレクトロニクス素子などを高密度に実装して使用する多層セラミック基板の絶縁性セラミック層の形成、インクジェット型プリンターのインクノズルの形成、又はプラズマディスプレイパネルの導電パターンの形成等に好適に使用される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H05K 3/46

識別記号

庁内整理番号

F I

H05K 3/46

技術表示箇所

T